

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 12 日 (12.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/098790 A1

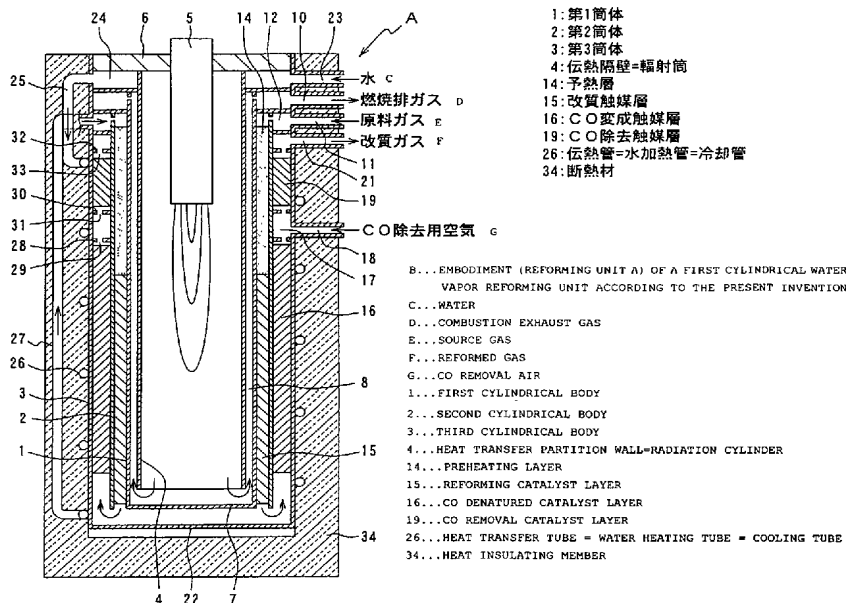
- (51) 国際特許分類: C01B 3/38, 3/48, H01M 8/06, 8/10, B01J 8/04, 8/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05414
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 3 日 (03.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-168041 2001 年 6 月 4 日 (04.06.2001) JP
特願2002-3156 2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京瓦斯株式会社 (TOKYO GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三浦 俊泰 (MIURA, Toshiyasu) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 小宮 純 (KOMIYA, Jun) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 藤木 広志 (FUJIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 直彦 (FUJIWARA, Naohiko) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 加茂 裕邦 (KAMO, Hirokuni); 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸 2-5-2 1 新井ビル 3 階 加茂特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: CYLINDRICAL WATER VAPOR REFORMING UNIT

(54) 発明の名称: 円筒式水蒸気改質器

B 本発明に係る第 1 の円筒式水蒸気改質器の実施態様 (改質器 A)



(57) Abstract: A cylindrical water vapor reforming unit comprising a plurality of cylindrical bodies consisting of a first cylindrical body, a second cylindrical body and a third cylindrical body of successively increasing diameters disposed in concentric spaced relation, a radiation cylinder disposed within and concentrically with the first cylindrical body, a burner disposed in the radial central portion of the radiation cylinder, and a reforming catalyst layer with a reforming catalyst filled

[続葉有]



WO 02/098790 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

into a gap between the first and second cylindrical bodies, wherein a CO denatured catalyst layer and a CO removal catalyst layer are disposed in a gap between the second and third cylindrical bodies, the CO denatured catalyst layer being formed in a gap with the direction of flow reversed at one axial end of the reforming catalyst layer and through a heat recovery layer of predetermined length. According to this reforming unit, without internally disposing a heat insulation layer, a cooling mechanism or the like, the reforming catalyst layer, CO denatured catalyst layer, and CO removal catalyst layer can be integrated, achieving various useful effects, including small-size and light-weight, and the shortening of the start time.

(57) 要約:

同心状に間隔を置いて配置した順次径の大きい第1筒体、第2筒体及び第3筒体からなる複数の円形筒体と、第1筒体の内部にこれと中心軸を同軸にして配置された輻射筒と、該輻射筒の径方向中心部分に配置されたバーナとを備え、第1筒体及び第2筒体間の間隙に改質触媒を充填した改質触媒層を備えた円筒式水蒸気改質器において、第2筒体及び第3筒体間の間隙にCO変成触媒層及びCO除去触媒層を備え、該CO変成触媒層を、該改質触媒層と軸方向の一端で流路方向を反転させた間隙内に所定の長さの熱回収層を介して形成してなる円筒式水蒸気改質器。本改質器によれば、内部に断熱層や冷却機構等を介在させることなく、改質触媒層、CO変成触媒層及びCO除去触媒層を一体化できることから小型軽量化が図れ、また始動時間を短縮できるなど各種有用な効果が得られる。

明細書

発明の名称

円筒式水蒸気改質器

技術分野

本発明は、都市ガスやLPG等の炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素を主成分とする改質ガスを製造する円筒式水蒸気改質器に関し、特に固体高分子形燃料電池（PEFC）に用いる円筒式水蒸気改質器に関する。

背景技術

都市ガス、LPG、天然ガス等の原料ガスを水蒸気改質する改質器として、例えばWO 00/63114に記載の改質器がある。この改質器は、主に固体高分子形燃料電池に用いる水素濃度の高い改質ガスを製造するためのもので、図5に示すように、複数の円筒状の管体(61～69)の中心にバーナ(70)を備え、バーナ(70)の周囲の各管体の隙間に燃焼ガスの通路(71)、予熱層(72)、改質触媒層(73)、熱回収層(74)、CO変成触媒層(75)、CO除去触媒層(78)等が形成されている。しかし、このような改質器においては、下記(1)～(3)のような問題点があり、さらに改良が必要である。

(1) この改質器では、その内部に断熱層(79)や冷却機構(80)等を必要とし、構造が複雑であるだけでなく、それら各触媒層の間に断熱層(79)や冷却機構(80)が介在していることから、それら各触媒層が離隔され連続していないため、内部の伝熱性能が低く、これに起因して、その始動時に、全体の温度上昇を遅くし、起動時間が長くなることとなっていた。

(2) CO変成触媒として例えばCu-Zn系のCO変成触媒を用いる場合、Cu-Zn系のCO変成触媒は耐熱性が低いことから、この触媒を連続して使用するためには、CO変成触媒層(75)の周囲に断熱層(79)や冷却機構(80)等を設け、CO変成触媒層(75)の温度を300℃以下に抑制しなければならない。すなわち、改質触媒層(73)は反応時の温度が700℃以上であることから、改質触媒層(73)とCO変成触媒層(75)の間に断熱層(79)や冷却機構(80)を設けないと、改質触媒層(73)からの伝熱によりCO変成触媒層(75)の温度が高くなり、充填されているCO変成触媒の温度が耐熱温度を超えてしまう。

(3) CO変成触媒層(75)の使用可能温度が200～300℃に限定されているため、当該触媒による反応速度が遅く、そのため、CO変成触媒を多量に必

要とし、これによっても装置が大型化し、その分重量が増加する。

また、上記のような改質器とは限らず、改質器を定置用や自動車用等に用いる場合には、改質器を含む改質システム全体の小型化、軽量化が必須であり、加えて、運転開始時における立ち上り時間、すなわち起動時間を短縮させ得るようにすることはもちろん、定常運転時における熱効率を高くするなど、各種の改良が必要である。

本発明は、水蒸気改質器に関する以上のような諸点に鑑みてなされたものであり、水蒸気改質器について小型化、軽量化を図り、かつ、良好な起動性を有するとともに、高い熱効率で運転でき、水素を安定して製造できる円筒式水蒸気改質器を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、上記課題を解決してなる円筒式水蒸気改質器、すなわち第1の円筒式改質器と第2の円筒式改質器を提供するものであり、以下のとおりの構成を備えてなる円筒式水蒸気改質器である。

本発明の第1の円筒式改質器は、同心状に間隔を置いて配置した順次径の大きい第1筒体、第2筒体及び第3筒体からなる複数の円形筒体と、第1筒体の内部にこれと同軸に間隔を置いて配置された輻射筒と、該輻射筒の径方向中心部分に配置されたバーナと、第1筒体と第2筒体により半径方向に区画された間隙に改質触媒を充填した改質触媒層を備えた円筒式水蒸気改質器において、該改質触媒層の外周である第2筒体及び第3筒体間の間隙にCO変成触媒層及びCO除去触媒層を備え、該CO変成触媒層を、該改質触媒層と軸方向の一端で流路方向を反転させた間隙内に形成してなることを特徴とする円筒式水蒸気改質器である。

本発明の第2の円筒式改質器は、同心状に間隔を置いて配置した順次径の大きい第1筒体、第2筒体及び第3筒体からなる複数の円形筒体と、第1筒体の内部にこれと中心軸を同軸に間隔を置いて配置された輻射筒と、該輻射筒の径方向中心部分に配置されたバーナとを備え、第1筒体と第2筒体により半径方向に区画された間隙に改質触媒を充填した改質触媒層を備えた円筒式水蒸気改質器において、該改質触媒層の外周である第2筒体及び第3筒体間の間隙にCO変成触媒層及びCO除去触媒層を備え、該CO変成触媒層を、該改質触媒層と軸方向の一端で流路方向を反転させた間隙内に所定の長さの熱回収層を介して形成してなることを特徴とする円筒式水蒸気改質器である。

これら両円筒式水蒸気改質器において、第3筒体の外周に伝熱管を配置し、こ

の伝熱管内に水を流通させることにより、改質用水蒸気を生成するとともに、CO変成触媒層及びこれに続くCO除去触媒層を冷却するように構成される。

本発明においては、上記のように、改質触媒層の外周にCO変成触媒層を配置し、CO変成触媒層を改質触媒層と軸方向の一端で流路方向を反転させた間隙内に形成してなることにより、すなわち、CO変成触媒層を第2筒体と第3筒体の間隙に形成し、これに改質触媒層からのガス流路が第2筒体の下端で反転してCO変成触媒層に連通するように構成される。これにより、伝熱管における所要蒸発熱以上の熱供給が受けられるので（すなわち、改質触媒層からの伝熱及び改質触媒層で生成した改質ガスによる熱搬送により、伝熱管で必要な所要蒸発熱以上の熱供給が受けられるので）、CO変成触媒をCO変成触媒層の上流側から逐次昇温することができる。また、前記WO 00/63114に記載の改質器においては、改質触媒層とCO変成触媒層の間に熱回収層（74）や断熱層（49）等を介在させる必要があったが、本発明においてはその必要がない。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の円筒式改質器の実施態様を示す図である。

図2は、本発明の第1の円筒式改質器の実施態様を示す図である。

図3は、円筒式改質器の改質触媒層にモノリス改質触媒を使用する場合の態様を示す図である。

図4は、本発明の第2の円筒式改質器の実施態様を示す図である。

図5は、従来の円筒式改質器を示す図である。

発明を実施するための態様

本発明に係る第1の円筒式改質器の実施態様及び第2の円筒式改質器の実施態様について順次説明する。以下、第1の円筒式改質器の実施態様を改質器Aとし、第2の円筒式改質器の実施態様を改質器Bとする。

第1の円筒式改質器の実施態様

図1及び図2は、本発明の第1の円筒式改質器の実施態様（改質器A）を縦断面図として示す図である。図2は、図1の上方部を拡大して示した図である。

本改質器Aは、中心軸を同一にして設けられた径の異なる複数の筒体を間隔を置いて多重に配置して構成される。すなわち、径を順次大きくした第1筒体（1）、第2筒体（2）及び第3筒体（3）が中心軸を同一にして間隔を置いて配置されている。第1筒体（1）の内側には中心軸を同じくして、第1筒体（1）より径の小さい円筒状の伝熱隔壁（4）、すなわち輻射筒（4）が配置され、輻射筒（4）内にはバー

ナ(5)が配置されている。バーナ(5)は、輻射筒(4)の内側に上蓋兼バーナ取付台(6)を介して取付けられている。

輻射筒(4)は、その下端と第1筒体(1)の底板(7)との間に間隔を設けて配置してあり、この間隙と、これに連なる輻射筒(4)と第1筒体(1)との間の空隙とがバーナ(5)からの燃烧排ガスの排気通路(8)を形成している。排気通路(8)は、その上部で排気通路(8)の上蓋(9)と予熱層(14)の上蓋(13)との間の間隙を経て燃烧排ガスの取出口(10)に連なり、燃烧排ガスはここから排出される。

第1筒体(1)と第2筒体(2)の間の空間内には予熱層(14)と改質触媒層(15)が設けられている。予熱層(14)は混合室(12)に連なり、混合室(12)は原料ガスの供給口(11)に連なっている。混合室(12)は、予熱層(14)の上蓋(13)とCO除去触媒層(19)の上蓋(20)との間に形成されている。原料ガスは、供給口(11)から供給され、混合室(12)で水(水蒸気)が混合された後、予熱層(14)を経て、改質触媒層(15)に導入され、ここで改質される。第1筒体(2)は、その下端と第3筒体(3)の底板(22)との間に間隔を設けて配置してある。

第2筒体(2)と第3筒体(3)の間の空間内にはCO変成触媒層(16)〔=シフト層(16)〕、空気混合室(17)及びCO除去触媒層(19)が設けられている。空気混合室(17)には空気供給口(18)から空気が供給され、供給空気は空気混合室(17)でCO変成触媒層(16)を経た改質ガスに混合される。CO除去触媒層(19)を経た改質ガスは、改質ガスの取出口(21)から取出される。CO除去触媒層はPROX層ともいう。

本改質器Aの側面には、以上述べた、燃烧排ガスの取出口(10)、原料ガスの供給口(11)、CO除去用空気の供給口(18)及び改質ガスの取出口(21)に加え、水の供給口(23)が設けてある。水の供給口(23)は給水予熱器(24)に連通している。給水予熱器(24)は、上蓋兼バーナ取付台(6)と排気通路(8)の上蓋(9)の間に設けられ、給水予熱器(24)には、水供給口(23)に対向した位置に連結管(25)が連結されている。給水予熱器(24)は、連結管(25)を介して、伝熱管(26)〔=水加熱管(26)=冷却管(26)〕に接続している。

伝熱管(26)は、第3筒体(3)の外周に螺旋状に巻き付けられている。伝熱管(26)は、いわゆるボイラを形成し、その端部は導管(27)に連なり、導管(27)は混合室(12)に接続している。混合室(12)では原料ガスと水蒸気とが混合される。導管(27)は伝熱管(26)の1部をなすものである。

伝熱管(26)は、1パス、すなわち連続した一本の中空管で構成することによ

り、複数のパスにて構成される場合には生じる分流の乱れの発生を回避できる。また、伝熱管(26)は、図1では、上部から巻き始めて、螺旋状に順次下方に巻き降ろしているが、これとは限らず、連結管(25)の端部を改質器Aの下方まで降ろし、下部から螺旋状に順次巻き上げて配置してもよい。

また、伝熱管(26)は、管内部を流通する媒体(すなわち水、あるいは水と水蒸気)の液相の流通速度が0.1 m/s以上、好ましくは1 m/s以上となるように管径が設定されている。これにより、該媒体の脈動を防止することができる。なお、該媒体は、自らは加熱されるが、CO変成触媒層(16)及びCO除去触媒層(19)を冷却するので、この意味で冷却媒体に相当している。冷却媒体は、伝熱管(26)内で水と水蒸気の2相流となり、その乾き度が0~20%程度の間で、成層流、波状流、スラグ流、フロス流などの脈動を伴った流れが発生する。冷却媒体の脈動は、改質反応を不安定にするが、冷却媒体の流速を上記のように0.1 m/s以上とすることにより、水と水蒸気との平均流速の差が小さくなり、脈動を抑制することができる。特に、本改質器Aのように伝熱管(26)が水平方向乃至ほぼ水平方向に周回している場合には1 m/s以上であると改質反応がより安定する。

伝熱管(26)の内部には、アルミナボールや、メッシュ状の金属などの所定の形状の伝熱促進用の充填物を充填してもよい。このように充填物を充填すると、伝熱管(26)の内部面全体に水が接触し、また水と水蒸気の界面が増加することから、管内部、特にその周方向の温度差が緩和され、水と水蒸気による2相流の脈流を防止することができる。

第1筒体(1)と第2筒体(2)の間に形成された隙間は、上部が予熱層(14)であり、下部が改質触媒層(15)となっている。予熱層(14)は、その上部で、原料ガスの供給口(11)と導管(27)が接続している混合室(12)に開口しており、該開口を介して、原料ガスと水蒸気(または水蒸気と水)が混合室(12)から予熱層(14)に流入する。原料ガスとしては、都市ガス、LPG、天然ガス等の炭化水素系燃料が用いられる。炭化水素系燃料が硫黄化合物を含む場合には予め脱硫して供給される。

予熱層(14)にはアルミナボールやメッシュ状の金属などの所定の形状の充填物が充填してある。これにより、予熱層(14)の内部を通過する原料ガスと水蒸気(または水蒸気と水)が効率よく加熱される。また、充填物の充填により流速が速くなるため、原料ガス及び水蒸気と水とによる2相流の脈流を防止すること

ができる。

改質触媒層(15)には、原料ガスを水蒸気改質する触媒改質が充填してあり、その下部で第1筒体(1)の底板(7)と第3筒体(3)の底板(22)との間に形成された空間を介してCO変成触媒層(16)の下端に連通している。すなわち、該空間が改質触媒層(15)で生成した改質ガスの流路を形成し、改質触媒層(15)とCO変成触媒層(16)が直接接続されている。改質触媒としては、原料ガスを水蒸気改質し得る触媒であれば特に限定はなく、例えばNi系やRu系などの金属触媒が用いられる。これら金属触媒は、例えばアルミナ等の担体にNiやRuなどの金属触媒を担持させて構成される。改質触媒層(15)では、原料ガスが例えばメタンガスの場合、次の反応(I)で改質される。



改質触媒層(15)における改質反応は吸熱反応であり、バーナ(5)の燃焼熱を吸収して反応が進行する。具体的には、バーナ(5)による燃焼排ガスが伝熱隔壁(4)と改質触媒層(15)の間の排気通路(8)を流通し通過するとき、燃焼排ガスの熱が改質触媒層(15)に吸収され、改質反応が行われる。

改質触媒層(15)の改質触媒としては、粒状改質触媒のほか、モノリス改質触媒が用いられる。改質触媒は700℃程度の高温で使用され、また、改質器を例えば家庭用コージェネレーションシステム(熱電併給システム)で使用する場合には、起動、停止を頻繁に行う必要がある。そのため、粒状改質触媒を用いる場合、温度の上昇、下降などの繰り返しにより、改質触媒層に充填されている該触媒が圧壊、粉化し、触媒活性が低下することが問題になる。そこで、改質触媒としてモノリス改質触媒を用いることにより、粒状改質触媒を用いる場合におけるそれらの問題を解決することができる。

モノリス改質触媒(＝ハニカム改質触媒)は、触媒固定床を一体化した触媒で、多数の平行貫通孔すなわちセルを持ったセラミック担体またはメタル担体のセル内表面に金属、すなわちNiやRuなどの金属触媒を担持させた触媒である。モノリス触媒は、振動や高温の環境にも耐えることができることから、主に車の排ガス浄化触媒などに使用されることが多い。

本発明においては、このモノリス改質触媒を改質触媒層(15)に単一あるいは複数個配置して改質触媒として用いる。この点、第1の円筒式改質器の場合はもちろん、後述第2の円筒式改質器についても同じである。

図3はモノリス触媒を配置した場合の態様を示す図である。本モノリス改質触

媒は改質触媒層(15)、すなわち第1筒体(1)と第2筒体(2)の間に配置される。モノリス改質触媒を使用した場合、第1筒体(1)の伸縮などの熱変位に対し触媒が沈降することがないため、粒状の改質触媒では生じる触媒粒の沈降や触媒粒の粉砕を抑制することができる。モノリス改質触媒の担体を構成するセラミックの例としてはコーゼライトなどが挙げられ、担体を構成するメタルの例としてはステンレス鋼などが挙げられる。

その際、モノリス改質触媒と第1筒体(1)の間に、熱変位を吸収する緩衝部材を設置することで、モノリス触媒への熱変位をさらに抑制することもできる。緩衝部材としてはワイヤーメッシュなどが用いられる。その材料としてメタルなど伝熱性の良いものを使用すれば伝熱性が低下することもない。

第2筒体(2)と第3筒体(3)との間に形成された隙間には、下部から上部に順次、CO変成触媒が充填されたCO変成触媒層(16)、CO除去用空気の混合室(17)及びCO除去触媒層(19)が配置されている。CO変成触媒層(16)では、次のようなCO変成反応、すなわちシフト反応(Ⅱ)が行われ、改質ガス中のCOが二酸化炭素に変成され、併せて水素が生成する。



CO変成触媒層(16)のCO変成触媒としては白金を主成分とした触媒などが用いられる。白金主成分の触媒はアルミナ等の担体に白金を担持して構成される。白金を主成分とした触媒は、酸化などによる劣化にも強く、350℃以上の高温域でも、特に400℃以上の高温域でも連続して使用することが可能であり、より速い速度で反応を進行させることができる。この場合、単に白金系の触媒をCO変成反応に適用するだけでは、高温域において次のようなメタネーション反応(Ⅲ)と呼ばれる副反応が起こり、目的とするCO変成反応を阻害してしまうことがある。

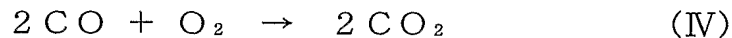


この場合には、CO変成触媒層(16)のCO変成触媒として、白金を主成分とし、CeO₂等の金属酸化物を副成分として含む触媒を使用する。これにより、高温域で発生するメタネーション反応を十分に抑制できる。なお、白金を主成分とし、かつ、金属酸化物を副成分としたCO変成触媒としては、松下電器産業(株)発表の「AD触媒」と呼ばれるCO変成触媒などが知られている。

また、CO変成触媒として、Fe/Cr系高温CO変成触媒を使用してもよく、さらに、Al、Cu、Fe、Cr、Moなどの卑金属種をZrなどの担体に担持

させた高温CO変成触媒なども使用することができる。なお、高温CO変成触媒は低温CO変成触媒と併用してもよい。

CO除去用空気の混合室(17)は、仕切板(28)と仕切板(30)で区画形成されており、これに空気の供給管(18)が接続している。仕切板(28)には複数個の孔(29)が設けられ、また仕切板(30)には複数個の孔(31)が設けられている。CO除去触媒層(19)には、CO除去触媒(=PROX触媒)が充填してあり、PROX触媒によりCO除去反応が行われ、COの含有量をppm単位にまで低減する。CO除去触媒としては、改質ガス中のCOを選択的に酸化し得る触媒であれば特に限定はなく、例えばRu系などの金属触媒が用いられる。金属触媒は、例えばアルミナ等の担体にRuなどの金属触媒を担持させて構成される。CO除去触媒層(19)での反応は、次式(IV)のように進行する。



CO除去触媒層(19)でCOを除去した改質ガスは、仕切板(32)に設けられた複数個の孔(33)を通して改質ガスの取出口(21)から取出される。

改質ガスの取出口(21)は、例えば固体高分子形燃料電池(P E F C : 図示は省略している)への燃料ガス供給管に接続される。この場合、所定の濃度の水素を含有する改質ガスが固体高分子形燃料電池の燃料極側に供給され、これを燃料として発電される。なお、固体高分子形燃料電池の燃料極からのオフガスを、バーナ(5)での燃焼用燃料ガスとして使用してもよい。

第3筒体(3)の外周には、前述したように伝熱管(26)が螺旋状に巻き付けてあり、さらに、その外周部には断熱材(34)を配置し、外部への熱の放散を防止している。断熱材(34)としては、例えばマイクロサーム、ケイ酸カルシウム、アルミナファイバなど、断熱効果の高い断熱材が使用される。

次に、本改質器Aの作動、すなわちその起動時及び定常運転時の作動について説明する。

〈起動時〉

まず、水の供給口(23)から改質用の水を供給し、バーナ(5)を点火して、改質器Aの内部を加熱する。バーナ(5)は、火炎からの輻射熱によって伝熱隔壁(4)を加熱し、また、燃焼排ガスが伝熱隔壁(4)と第1筒体(1)の間の通路(8)を流通し、これにより、改質触媒層(15)と、予熱層(14)と、給水予熱器(24)を加熱する。燃焼排ガスはその取出口(10)から排気される。

水は、給水予熱器(24)で加熱された後、連結管(25)を経て、伝熱管(26)

に至り、昇温の早い第3筒体(3)の下部外周を巡回する間に蒸発し、水蒸気となる。一方、原料ガスは、供給口(11)から供給され、混合室(12)で伝熱管(26)からの水蒸気と混合され、予熱層(14)に入る。原料ガスは、予熱層(14)内に充填されている充填物の伝熱促進効果により、バーナ(5)の燃焼熱を効果的に吸収して改質反応に必要な所定の温度以上に加熱され、改質触媒層(15)内に進入し、改質される。改質ガスは、改質触媒層(15)での改質反応が平衡近くになると、改質触媒層(15)の下部から出て、その下端で折り返し、反転してCO変成触媒層(16)内に進入する。

CO変成触媒層(16)でのCO変成反応は発熱反応であり、Cu-Zn系の触媒と同様に200℃程度から反応が開始する。また、改質触媒層(15)からの伝熱及び改質触媒層(15)で生成した改質ガスによる熱搬送により、外側の伝熱管(26)における所要蒸発熱以上の熱供給が受けられるので、CO変成触媒層(16)は上流側から、すなわちCO変成触媒層(16)の下部から逐次昇温されていく。CO変成触媒層(16)を通過した改質ガスは、孔(29)、空気混合室(17)、孔(31)を通過してCO除去触媒層(19)に入る。改質ガスは、CO除去触媒層(19)でのCO除去反応によりCOが除去された後、仕切板(32)の周方向に設けられた多数の孔(33)を通過して、取出口(21)から取出される。

このように、本改質器Aにおいては、改質触媒層(15)の外周にCO変成触媒層(16)とCO除去触媒層(19)を断熱層や冷却機構等を介することなく設けたことから、バーナ(5)の燃焼熱は、比較的短時間でCO変成触媒層(16)とCO除去触媒層(19)の温度を上昇させ、かつ、必要な水蒸気を生成することができる。また、バーナ(5)の燃焼排ガスが伝熱隔壁(4)と第1筒体(1)の間を流通し、通過するので、燃焼排ガス中に含まれる熱を有効に吸収でき、起動時の燃料を節約することができる。すなわち、本改質器Aによれば、起動に必要な温度に短時間で上昇でき、燃料を節約して、非常に早く起動させることができる。

〈定常運転時〉

改質器Aの各部分での温度が所定の温度に達し、定常状態に達すると、供給口(23)から供給された水は、給水予熱器(24)で加熱されるとともに、伝熱管(26)でCO変成触媒層(16)とCO除去触媒層(19)の反応熱を吸収して湿り水蒸気となる。伝熱管(26)内での冷却媒体の流通速度は0.1m/s以上であるので、脈動が抑制され、円滑に流通する。湿り水蒸気と原料ガスは、バーナ(5)の燃焼熱により、予熱層(14)において改質触媒層(15)での改質反応に必要な温

度まで昇温される。

改質触媒層(15)で改質された改質ガスは、改質触媒層(15)の下部より流出し、折り返して、CO変成触媒層(16)の下部から、CO変成触媒層(16)に進入する。CO変成触媒層(16)は、改質触媒層(15)からの伝熱、自らの発熱、顕熱等により、その下部、すなわちCO変成触媒層(16)の入口付近は400℃以上になり、その上部に進むに従い、伝熱管(26)と予熱層(14)による吸熱により温度は低下し、その出口付近は200℃程度になっている。

CO変成触媒層(16)を通過した改質ガスは、COを0.5%程度含んでおり、空気混合室(17)に進入する。混合室(17)では、CO除去用空気が供給口(18)から導入され、改質ガスと空気とが混合室(17)を通過する間に混合され、CO除去触媒層(19)に進入する。CO除去触媒層(19)では、改質ガス中のCOが選択的に酸化される。CO除去触媒層(19)でのCO酸化反応によりCOが除去された改質ガスは、例えば水素75%、メタン2%、二酸化炭素20%、窒素3%、一酸化炭素10ppm以下を含むガスとなり、その取出口(21)から取出される。改質ガスは、一酸化炭素濃度が10ppm以下であるので、例えば固体高分子形燃料電池の燃料として使用される。

伝熱管(26)は、いわゆるボイラとして機能して水(あるいは湿り水蒸気)を気化させる。CO変成触媒層(16)とCO除去触媒層(19)は発熱反応のため温度が上昇するが、伝熱管(26)での水の蒸発熱によって、CO変成触媒層(16)は出口付近が200℃程度まで冷却され、CO除去触媒層(19)は100℃程度にまで冷却される。

このように、水は、CO変成触媒層(16)とCO除去触媒層(19)の熱で加熱されて気化するため、水蒸気を生成するためのバーナ(5)の燃料が節約され、ボイラ等を別途設け必要がなく、改質器の熱効率を高めることができる。また、予熱層(14)には温度の低い原料ガスや水蒸気が順次供給されることから、この入口付近の温度が比較的強く抑えられ、これによりCO除去触媒層(19)の過熱を防止することができる。

白金系のCO変成触媒は、高温で使用可能であることから耐熱性が高く、350℃以上の高温域でも、特に400℃以上の高温域でも反応させることができるので、CO変成触媒層(16)の入口付近の温度を高温にして、COの転化(すなわちCOの変成反応)を速やかに進行させることができる。これにより、その分CO変成触媒の充填量を低減でき、改質器本体を小型化できる。

また、CO変成触媒層(16)の出口付近の温度を200℃程度まで低下させていることから、その出口温度に応じた、より高いCO転化率が得られる。さらに、白金系のCO変成触媒にCeO₂等の金属酸化物を副成分として添加しておくことにより、高温状態であってもメタネーション反応を抑制することができる。また、卑金属系の触媒、すなわちAl、Cu、Fe、Cr、Moなどの卑金属種をZrなどの担体に担持させた高温CO変成触媒を用いた場合、メタネーション反応は予め防止することができる。

CO除去触媒層(19)では、100℃程度に保持されることから、好ましくない副反応であるメタネーション反応及び逆シフト反応を抑制することができる。この点に加えて、改質ガスを空気と十分に均一に混合することにより、局所的な高酸素濃度の発生による不必要な水素のロスを防ぐことができる。

以上説明したように、本改質器Aによれば、CO変成触媒層(16)のCO変成触媒を白金系等の高温で使用可能な触媒を用いることにより、改質触媒層(15)の外周にCO変成触媒層(16)を直接的に設けることができる。これにより、改質器を小型化、軽量化でき、かつ始動時間の短縮を実現できる。また、伝熱管(26)によりCO変成触媒層(16)とCO除去触媒層(19)での反応熱及び顕熱を回収できるので、高い熱効率を実現できる。

第2の円筒式改質器の実施態様

図4は、本発明の第2の円筒式改質器(改質器B)の実施態様を縦断面図として示す図である。以下、この改質器Bについて、前記改質器Aと異なる点について主に説明し、改質器Aと同一乃至共通する点については、特に必要がある場合を除き、説明を省略している。

改質器Bにおいては、バーナ(5)を保持する上蓋兼バーナ取付台(6)の外周に給水予熱部としての伝熱管(26)がほぼ一周巻き付けてある。伝熱管(26)は、上蓋兼バーナ取付台(6)の外周をほぼ一周した後、連結管(25)を介して、後述する断熱材(44)の下端に達し、その外周を螺旋状に上昇して原料ガス供給管(11)に接続している。また、改質器Aの場合と同じく、改質器Bでも、予熱層(14)は第1筒体と第2筒体の間には、その上部に予熱層(14)、これに続く下部に改質触媒層(15)が設けられているが、改質器Bでは、予熱層(14)の内部に一本の丸棒(41)が螺旋状に配置され、これにより予熱層(14)の内部に一つの連続した螺旋状の通路が形成されている。

さらに、改質触媒層(15)の下流側、すなわち第2筒体(2)と第3筒体(3)の

間に、熱回収層(42)、CO変成触媒層(16)〔＝シフト層(16)〕及びCO除去触媒層(19)が設けられている。熱回収層(42)は、その内部に複数の丸棒(43)が螺旋状に配置されている。複数の丸棒(43)は、熱回収層(42)の内部空間を螺旋状に仕切っており、これにより螺旋状の通路が複数形成されている。熱回収層(42)の螺旋状通路の長さは、CO変成触媒層(16)に流入する改質ガスの温度がCO変成触媒の耐熱温度以下にするのに十分な長さである。

CO変成触媒層(16)に充填する触媒は、従来の触媒(すなわちCu/Zn系低温CO変成触媒等)でもよいが、少なくとも350℃以上で連続して使用できる触媒(すなわち白金系やFe/Cr系の高温CO変成触媒等)を用いることにより、熱回収層(42)やCO変成触媒層(16)の長さを短縮でき、それら各層を小型化でき、これにより改質器全体を小型化、軽量化できる。

CO変成触媒層(16)は、第2筒体(2)と第3筒体(3)の間に設けられているが、その外周には断熱材(44)が配置されている。断熱材(44)の外周には、薄板(45)で構成された円環状筒体を介して、伝熱管(26)が巻きつけられている。すなわち、断熱材(44)は、第3筒体(3)と薄板(45)で構成された円環状筒体の間に配置され、CO変成触媒層(16)を伝熱管(26)により間接的に冷却する冷却機構として作用する。断熱材としてはセラミックファイバなど加工性のよいものを用いる。セラミックファイバなどの断熱材が、伝熱管(26)の冷却作用により、CO変成触媒層(16)の温度を低下させ過ぎず、適度な温度に均一に保持できる厚さに巻き付けてある。ここで、伝熱管(26)〔前記給水予熱部としての伝熱管(26)を含む〕は、ボイラとしての機能を備え、かつ連続した一つの通路となっているので、複数の通路では生じる部分的な滞留等を生じさせない。

また、CO変成触媒層(16)は、上下を仕切板(46)と仕切板(47)で区画され、仕切板(47)には円周方向に均等に複数の孔(48)が形成してある。仕切板(47)の上方には所定の間隔を置いて仕切板(49)が設けてあり、両仕切板間の空間に空気の供給管(18)を通してCO除去用空気が供給される。仕切板(49)の上方には円環状の通路(50)が設けてあり、仕切板(47)と仕切板(49)との間の空間と通路(50)とは、所定の径の1つの孔(51)で連通している。孔(51)を、所定の径で、かつ1つとすることにより、改質ガスとCO除去用空気が通過する際に所定の通過速度が得られ、通過時の乱流により改質ガスとCO除去用空気とを良好に混合することができる。

通路(50)は、CO除去触媒層(19)と円周方向に均等に設けられた複数の孔

(52)を介して連通している。CO除去触媒層(19)には、前記改質器Aの場合と同様の触媒が充填されている。CO除去触媒層(19)は、その上蓋である仕切板(53)に、その周方向に均等に形成された複数の孔(54)を介して改質ガスの取出口(11)に連通している。また、CO除去触媒層(19)は第3筒体により囲まれているが、その外周に冷却管(26)、すなわち伝熱管(26)が直接螺旋状に巻き付けてある。

本改質器Bにおいては、熱回収層(42)をCO変成触媒層(16)の上流側に設けることにより、CO変成触媒層(16)に流入する改質ガスの温度を所定の温度に低下できる。例えば、都市ガス(13A)を使用して、低スチーム比 $S/C=3.5$ 以下で運転する場合、改質触媒層(15)からの改質ガスの温度は、700℃程度となっている。このような場合であっても、改質ガスを、熱回収層(42)を介してCO変成触媒層(16)に流入させることができるので、その温度を600℃以下にでき、CO変成触媒の耐熱温度を越えることがない。また、熱回収層(42)により、改質ガスの温度をCO変成触媒の耐熱温度以下にできることから、改質触媒層(15)における改質温度を上げることができる。これにより、原料ガス、すなわちC1～C3、あるいはC4などの炭化水素系ガスを十分に改質することができる。

さらに、本改質器Bにおいては、卑金属を主成分としたCu/Zn系低温CO変成触媒、Fe/Cr系高温CO変成触媒等のCO変成触媒も使用することができる。Crは、毒性を有し、廃棄処理にコストを必要とするが、CrをAlに代えた高温CO変成触媒は処理が容易であり、環境負荷が小さい。また、CuとAlを主成分としたCO変成触媒はFe/Cr系よりも活性が高いので、これを用いることもできる。また、Cu/Zn系低温CO変成触媒は酸化することにより劣化することが知られているが、Cu/Zn系以外の卑金属を用いた低温CO変成触媒にも耐酸化性の高いものが報告されているので、このようなCO変成触媒を用いることもできる。

また、以上のような卑金属系のCO変成触媒を2種類以上適宜用いることにより、200℃から600℃の範囲で連続して使用可能であり、これによりメタネーション反応と呼ばれる副反応の発生が抑えられ、かつ耐酸化性が良好なCO変成触媒を実現できる。

実施例

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明が本実施例に

限定されないことはもちろんである。本実施例では図 1 に示す改質器 A を用いて実施した。改質器 A に P E F C (固体高分子形燃料電池、出力 = 1 ~ 1.2 kW) を接続し、改質器 A で製造した改質ガスを P E F C の燃料に使用した。

改質触媒層、CO 変成触媒層及び CO 除去触媒層のそれぞれに各触媒を充填し、これら各層には常法に従い温度センサーを配置した。改質触媒として、ルテニウム触媒 (粒状アルミナに Ru を担持した触媒) を用いた。CO 変成触媒として、CO 変成触媒層の高温部に白金系触媒 (粒状アルミナに Pt を担持した触媒) を用い、低温部に Cu / Zn 系触媒 (粒状アルミナに Cu 及び Zn を担持した触媒) を用いた。また、CO 除去触媒として、ルテニウム触媒 (粒状アルミナに Ru を担持した触媒) を用いた。

原料ガスとして脱硫済みの都市ガス (13A) を使用し、流量 4.1 NL/min (熱量 = 2682 kcal/h) で供給し、水 (純水) を流量: 10.0 g/min で供給した。スチーム比 (S/C 比) = 2.5 である。また、CO 除去用空気を流量: 1.5 NL/min で供給した。バーナ用燃料としては、起動時のみ都市ガスを使用し、定常運転時には P E F C からのアノードオフガス (燃料極オフガス) を使用した。アノードオフガスの流量は 10.5 NL/min (ドライベース) である [都市ガス (13A) 燃料に換算すると 1.4 NL/min の熱量である]。こうして、改質ガスが流量 (ドライベース): 23.1 NL/min で得られた。P E F C スタックでの消費水素量は約 75% であった。

表 1 は、定常運転時に計測された改質触媒層、CO 変成触媒層及び CO 除去触媒層における各触媒の温度である。

表 1

改質触媒	451 ~ 683℃
CO 変成触媒 (高温部)	298 ~ 445℃
CO 変成触媒 (低温部)	221 ~ 298℃
CO 除去触媒	128 ~ 224℃

発明の効果

本発明の円筒式水蒸気改質器によれば、次のような効果が得られる。

① CO 変成触媒層と CO 除去触媒層 (= P R O X 層) を、改質触媒層の外周部に、断熱層等を形成することなく、直接的に設けたことから、改質器全体を小型化することができる。また、バーナからの熱が CO 変成触媒層や CO 除去触媒層に容易に伝達されるため、始動時間を大幅に短縮させることができる。

② CO変成触媒層やCO除去触媒層の周囲に改質用の水を気化させる伝熱管を設けたことにより、CO変成触媒層やCO除去触媒層を所定の温度に保持でき、また、その熱回収により改質器の熱効率を向上させることができる。

③ 伝熱管内の冷却媒体（水及び水蒸気）の液相の流通速度を0.1 m/s以上とすることにより、脈動を抑制し、2相流の冷却媒体を円滑に流通させることができる。

④ 熱回収層をCO変成触媒層の上流側に設けたので、比較的耐熱温度の低いCO変成触媒を用いることができ、特別な触媒を必要としないことから、触媒のコストを低減することができる。

⑤ CO変成触媒層の周囲に断熱材を介して伝熱管を設けたことにより、CO変成触媒層の過冷却を防止して適切な温度にでき、かつ温度差がない均一な温度に保持できる。これにより、燃焼排ガスや改質ガスの有する熱を効率よく吸収でき、簡易な構造で、熱効率を向上できる。

⑥ CO除去触媒層において、空気を十分混合できるので、COを安定して低減できる。予熱層の流路を区画する棒材を螺旋状に設置し、アルミナボールなどの充填物を充填することにより、水と水蒸気による2相流による脈動を防ぎ、原料ガスと水蒸気とが十分混合できることから、安定した改質ガスの製造が可能となった。

⑦ 製造する改質ガス中の一酸化炭素の濃度を所定値以下に低減できることから、固体高分子形燃料電池の水素発生装置として使用できる。この場合、前記①のとおり、改質器全体を小型化できることから、小型、高効率の燃料電池システムを構成することができる。

請求の範囲

1. 同心状に間隔を置いて配置した順次径の大きい第1筒体、第2筒体及び第3筒体からなる複数の円形筒体と、第1筒体の内部にこれと同軸にして配置された輻射筒と、該輻射筒の径方向中心部分に配置されたバーナと、第1筒体と第2筒体により半径方向に区画された間隙に改質触媒を充填した改質触媒層を備えた円筒式水蒸気改質器において、該改質触媒層の外周である第2筒体及び第3筒体間の間隙にCO変成触媒層及びCO除去触媒層を備え、該CO変成触媒層を、該改質触媒層と軸方向の一端で流路方向を反転させた間隙内に形成してなることを特徴とする円筒式水蒸気改質器。
2. 前記CO変成触媒は、少なくとも350℃の温度で連続して使用が可能な触媒であることを特徴とする請求項1に記載の円筒式水蒸気改質器。
3. 前記CO変成触媒層には、通常の運転状態において使用される全量のCO変成触媒が充填されていることを特徴とする請求項1または2に記載の円筒式水蒸気改質器。
4. 前記CO変成触媒は、主成分を白金とするCO変成触媒であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
5. 前記CO変成触媒は、主成分が白金であり、かつ金属酸化物を副成分として添加してなるCO変成触媒であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
6. 前記CO変成触媒層を冷却する伝熱管を該CO変成触媒層の外壁周囲に設置し、改質反応に使用する水を該伝熱管の冷却媒体として使用するようにしてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
7. 前記CO変成触媒層を冷却する伝熱管は、前記CO変成触媒層の外壁周囲に配管を螺旋状に巻きつけて構成し、改質反応に使用する水を該配管内に通して冷却媒体として使用し、該CO変成触媒層を冷却するようにしてなることを特徴とする請求項7に記載の円筒式水蒸気改質器。
8. 前記伝熱管のパス数は1であることを特徴とする請求項7に記載の円筒式水蒸気改質器。
9. 前記伝熱管内において、改質反応に使用する水の蒸発過程における液相の流通速度を0.1 m/s以上としてなることを特徴とする請求項7または8に記載

載の円筒式水蒸気改質器。

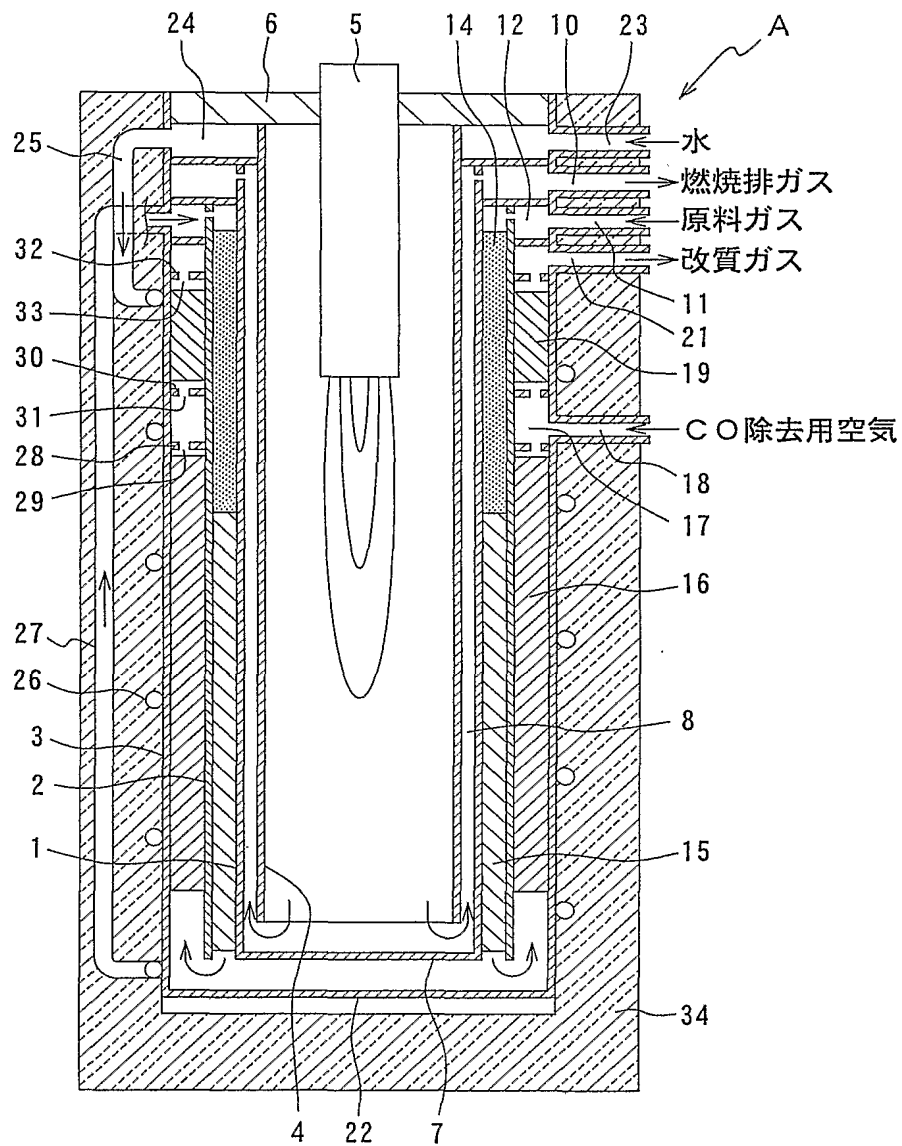
- 1 0. 前記伝熱管内に充填物を充填してなることを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 1. 同心状に間隔を置いて配置した順次径の大きい第 1 筒体、第 2 筒体及び第 3 筒体からなる複数の円形筒体と、第 1 筒体の内部にこれと中心軸を同軸にして配置された輻射筒と、該輻射筒の径方向中心部分に配置されたバーナとを備え、第 1 筒体と第 2 筒体により半径方向に区画された間隙に改質触媒を充填した改質触媒層を備えた円筒式水蒸気改質器において、該改質触媒層の外周である第 2 筒体及び第 3 筒体間の間隙に CO 変成触媒層及び CO 除去触媒層を備え、該 CO 変成触媒層を、該改質触媒層と軸方向の一端で流路方向を反転させた間隙内に所定の長さの熱回収層を介して形成してなることを特徴とする円筒式水蒸気改質器。
- 1 2. 前記 CO 変成触媒は、少なくとも 350℃ の温度で連続して使用が可能な触媒であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 3. 前記 CO 変成触媒層には、通常の運転状態において使用される全量の CO 変成触媒が充填されていることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 4. 前記 CO 変成触媒は、主成分を白金とする CO 変成触媒であることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 5. 前記 CO 変成触媒は、主成分が白金であり、かつ金属酸化物を副成分として添加してなる CO 変成触媒であることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 6. 前記 CO 変成触媒層を冷却する伝熱管を該 CO 変成触媒層の外壁周囲に設置し、改質反応に使用する水を該伝熱管の冷却媒体として使用するようになることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 7. 前記 CO 変成触媒層を冷却する伝熱管は、前記 CO 変成触媒層の外壁周囲に配管を螺旋状に巻きつけて構成し、改質反応に使用する水を該配管内に通して冷却媒体として使用して該 CO 変成触媒層を冷却するようにしてなることを特徴とする請求項 1 6 に記載の円筒式水蒸気改質器。
- 1 8. 前記 CO 変成触媒層を冷却する伝熱管は、前記 CO 変成触媒層の外壁周囲に断熱材を設け、かつ、前記断熱材の外周に螺旋状に配管を巻きつけて構成し、

改質反応に使用する水を該配管内に通して冷却媒体として使用し、該CO変成触媒層を間接的に冷却するようにしてなることを特徴とする請求項17に記載の円筒式水蒸気改質器。

19. 前記伝熱管のパス数は1であることを特徴とする請求項17または18に記載の円筒式水蒸気改質器。
20. 前記伝熱管内において、改質反応に使用する水の蒸発過程における液相の流通速度を0.1 m/s以上としてなることを特徴とする請求項16～19のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
21. 前記伝熱管内に充填物を充填してなることを特徴とする請求項16～20のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
22. 前記伝熱管の前段で燃焼排ガスとの熱交換を行い、前記改質反応に使用する水を予熱する給水予熱部を備えてなることを特徴とする請求項16～21のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
23. 前記給水予熱部は、燃焼排ガスが流出する燃焼排ガス出口付近の改質器外側面に伝熱管を巻きつけて形成してなることを特徴とする請求項22に記載の円筒式水蒸気改質器。
24. 前記改質触媒層の前段に、該改質触媒層に流入する原料ガスを加熱する予熱層を設け、該予熱層内に1本の連続した棒材を螺旋状に設置し、該予熱層内を螺旋状の流路に区画してなることを特徴とした請求項11～23のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
25. 前記改質触媒が、モノリス改質触媒であることを特徴とする請求項1～24のいずれか1項に記載の円筒式水蒸気改質器。
26. 前記モノリス改質触媒と該モノリス改質触媒を半径方向に区画する円形筒体との間に緩衝材を配置してなることを特徴とする請求項25に記載の円筒式水蒸気改質器。

図 1

本発明に係る第1の円筒式水蒸気改質器の
実施態様(改質器A)



- | | |
|-------------|------------------|
| 1: 第1筒体 | 15: 改質触媒層 |
| 2: 第2筒体 | 16: CO変成触媒層 |
| 3: 第3筒体 | 19: CO除去触媒層 |
| 4: 伝熱隔壁=輻射筒 | 26: 伝熱管=水加熱管=冷却管 |
| 14: 予熱層 | 34: 断熱材 |

図 2

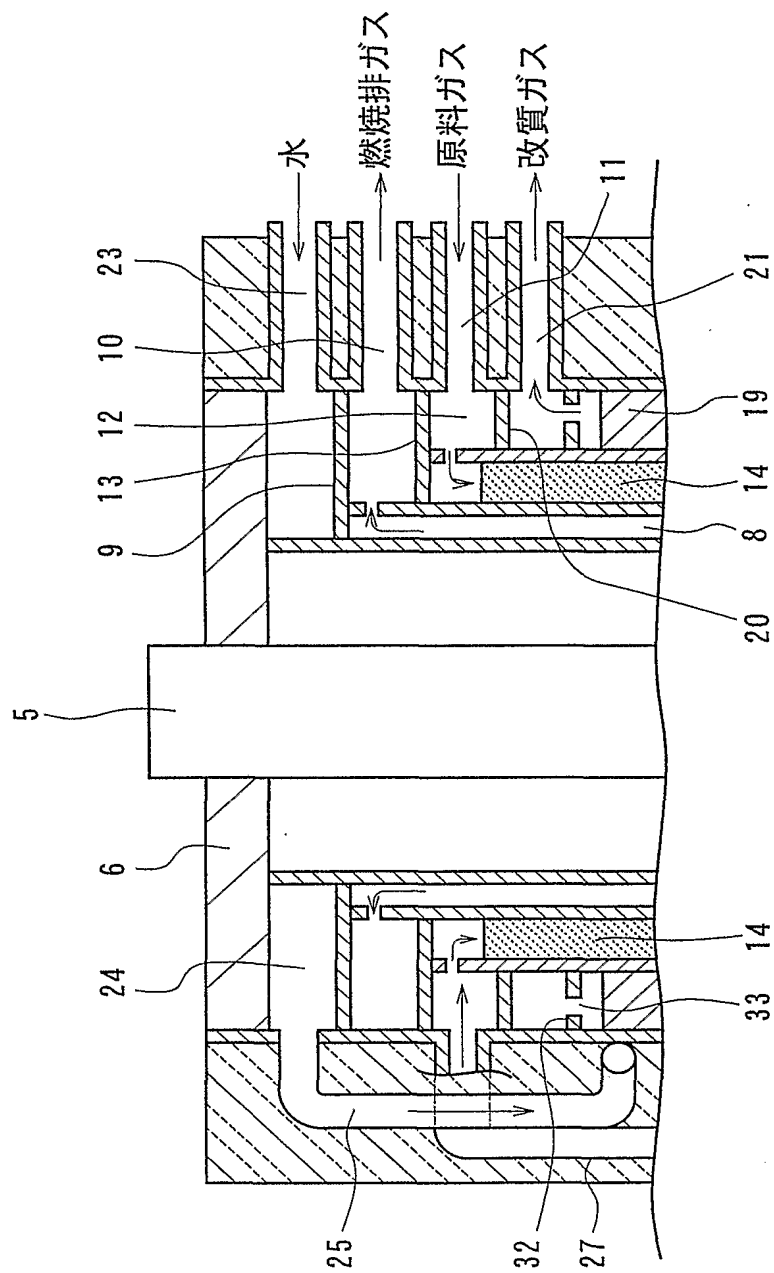


図 3

モノリス改質触媒の配置状態

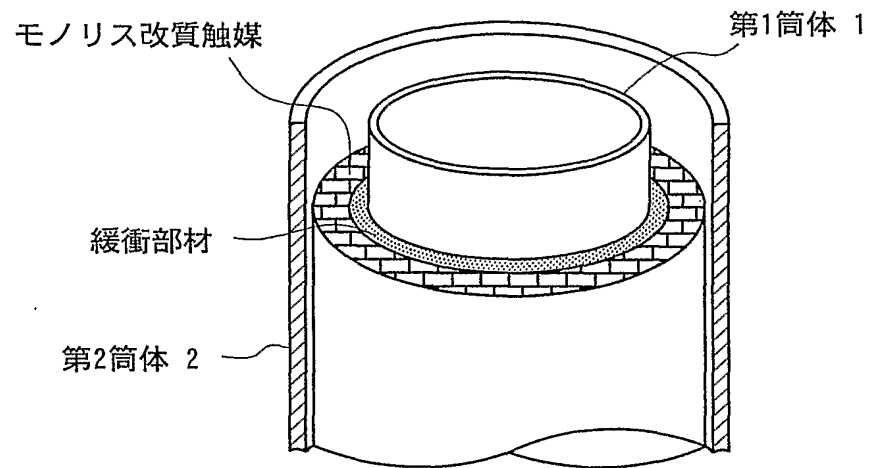
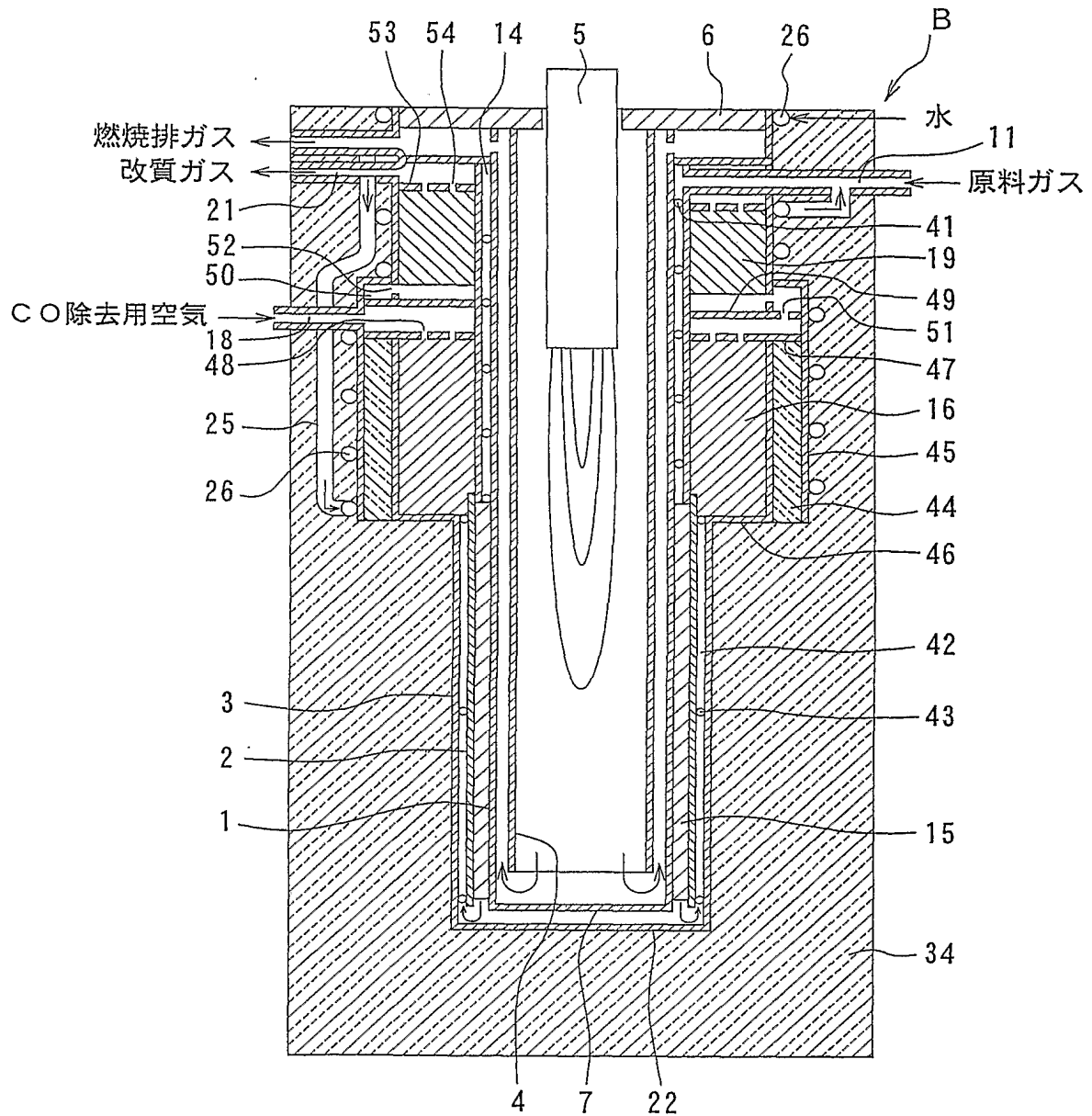


図 4

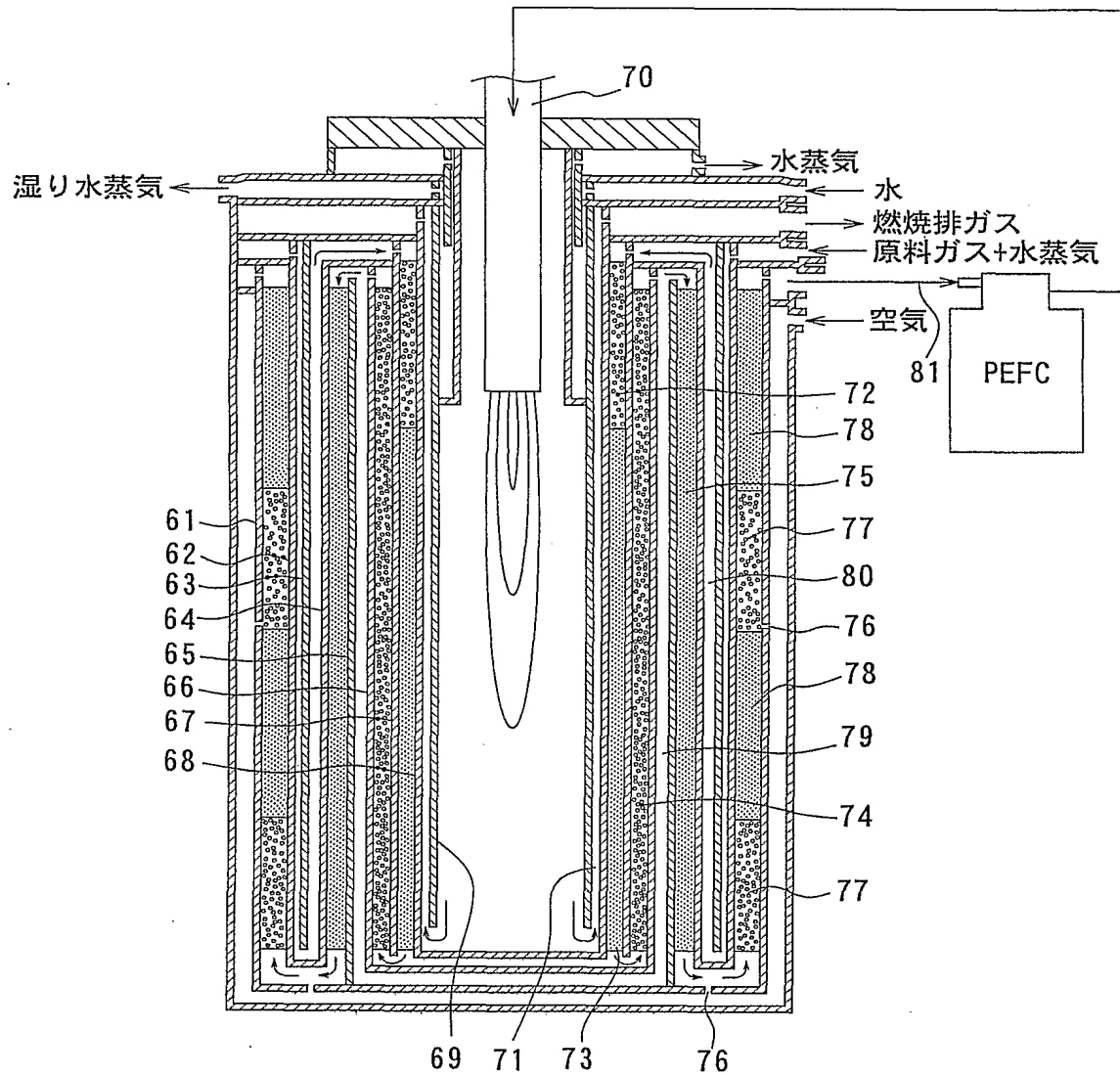
本発明に係る第2の円筒式水蒸気改質器の
実施態様(改質器B)



- | | |
|-------------|------------------|
| 1: 第1筒体 | 16: CO変成触媒層 |
| 2: 第2筒体 | 19: CO除去触媒層 |
| 3: 第3筒体 | 26: 伝熱管=水加熱管=冷却管 |
| 4: 伝熱隔壁=輻射筒 | 34, 44: 断熱材 |
| 14: 予熱層 | 42: 熱回収層 |
| 15: 改質触媒層 | |

図 5

従来の水蒸気改質器の例



69: 伝熱隔壁=輻射筒
 71: 燃焼ガスの通路
 72: 予熱層
 73: 改質触媒層
 74: 熱回収層
 75: C O 変成触媒層

76: 空気供給口
 77: 空気混合層
 78: C O 除去触媒層
 79: 断熱層
 80: 冷却機構
 81: 改質ガス導出管

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/38, 3/48, H01M8/06, 8/10, B01J8/04, 8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/38, 3/48, H01M8/06, 8/10, B01J8/04, 8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2002-187705 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 05 July, 2002 (05.07.02), Abstract; Claims 7, 11; Fig. 1 (Family: none)	1-26
Y	WO 00/63114 A1 (Tokyo Gas Co., Ltd.), 26 October, 2000 (26.10.00), Abstract; Claims 11, 20; Figs. 3, 6, 7 & AU 200030804 A & EP 1094031 A1 & US 20010029735 A1	1-26
Y	JP 2001-146404 A (Daikin Industries, Ltd.), 29 May, 2001 (29.05.01), Abstract; Claim 3; Par. No. [0061]; Fig. 5 (Family: none)	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 August, 2002 (14.08.02)	Date of mailing of the international search report 03 September, 2002 (03.09.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05414

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 01-282113 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 14 November, 1989 (14.11.89), Claims; page 3, lower left column; Fig. 1 (Family: none)	1-26
Y	JP 01-222902 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-26
Y	JP 63-069130 U (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 10 May, 1988 (10.05.88), Claim 3; description, pages 9 to 10; Figs. 1, 2 (Family: none)	6-8, 16-19
Y	EP 0199878 A2 (Westinghouse Electric Corp.), 05 November, 1986 (05.11.86), Abstract; Claims; Fig. 2 & JP 61-247601 A Claims; Fig. 2 & DE 3584245 A1 & ZA 8509580 A	1-26
A	JP 09-278402 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Abstract; Par. No. [0030]; Figs. 1, 6 (Family: none)	1-26
A	JP 62-027489 A (Chiyoda Corp.), 05 February, 1987 (05.02.87), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-26
A	US 3144312 A (CARL MERTENS), 11 August, 1964 (11.08.64), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B3/38, 3/48, H01M8/06, 8/10, B01J8/04, 8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B3/38, 3/48, H01M8/06, 8/10, B01J8/04, 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	JP 2002-187705 A (東京瓦斯株式会社) 2002.07.05 要約 請求項7, 11 図1 (ファミリーなし)	1-26
Y	WO 00/63114 A1 (東京瓦斯株式会社) 2000.10.26 要約 請求項11, 20 図3, 6, 7 &AU 200030804 A &EP 1094031 A1 &US 20010029735 A1	1-26
Y	JP 2001-146404 A (ダイキン工業株式会社) 2001.05.29 要約 請求項3 段落61 図5 (ファミリーなし)	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.08.02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 01-282113 A (富士電機株式会社) 1989.11.14 特許請求の範囲 第3頁左下欄 第1図 (ファミリーなし)	1-26
Y	J P 01-222902 A (富士電機株式会社) 1989.05.16 特許請求の範囲 第1図 (ファミリーなし)	1-26
Y	J P 63-069130 U (バブコック日立株式会社) 1988.05.10 実用新案登録請求の範囲第3項 明細書第9-10頁 第1, 2図 (ファミリーなし)	6-8, 16-19
Y	EP 0199878 A2 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 1986.11.05 Abstract, Claims, Fig.2 & J P 61-247601 A 特許請求の範囲 第2図 & DE 3584245 A1 & ZA 8509580 A	1-26
A	J P 09-278402 A (富士電機株式会社) 1997.10.28 要約 段落30 第1, 6図 (ファミリーなし)	1-26
A	J P 62-027489 A (千代田化工建設株式会社) 1987.02.05 特許請求の範囲 第1図 (ファミリーなし)	1-26
A	US 3144312 A (CARL MERTENS) 1964.08.11 Claims, Fig.1 (ファミリーなし)	1-26